



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 122 554  
A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(54) Anmeldenummer: 84103784.9

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 L 75/06

C 08 G 18/10, C 09 D 3/72  
D 06 N 3/14

(22) Anmeldetag: 05.04.84

(30) Priorität: 13.04.83 DE 3313238

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
24.10.84 Patentblatt 84/43

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: BAYER AG  
Konzernverwaltung RP Patentabteilung  
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Thoma, Wilhelm, Dr.  
Birkenweg 25  
D-5090 Leverkusen 31(DE)

(72) Erfinder: Pedain, Josef, Dr.  
Haferkamp 6  
D-5000 Koeln 80(DE)

(72) Erfinder: Nachtkamp, Klaus, Dr.  
Leuchterstrasse 112  
D-5000 Koeln 80(DE)

(72) Erfinder: Schröer, Walter, Dr.  
Nicolai-Hartmannstrasse 29  
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(54) Vernetzerkombinationen enthaltende Polyurethanzubereitungen und ihre Verwendung als thermoaktive Haftstriche.

(57) Gegenstand der Erfindung sind 30 bis 80 gew.-%ige Polyurethanzubereitungen in Form von Lösungen, Pasten oder Dispersionen, welche in ihrem Feststoffanteil auf

Gewirke, verwendet. Sie zeigen infolge der Verwendung der Vernetzergemische in den PU-Haftstrichen nach ihrer Vernetzung bei erhöhten Temperaturen überraschend verbesserte Trocken- und Naßhaftwerte.

I. 100 Gew.-Teile relativ weicher Polyurethane A) aus höhermolekularen Polyolen, 0,1 bis 2,5 Mol Kettenverlängerungsmitteln pro Mol höhermolekulare Polyole und aliphatischen und/oder aromatischen Polyisocyanaten,

II. 4 bis 30 Gew.-Teile einer Vernetzerkombination aus B) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen an Formaldehydharzen und C) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen an aliphatischen und/oder aromatischen, an ihren NCO-Gruppen gegebenenfalls blockierten Polyisocyanaten und

III. übliche Mengen an an sich bekannten Zusatzstoffen enthalten.

Diese Zubereitungen werden zur Herstellung von Haftstrichen nach dem Mehrstrich-Thermoaktivierungs-Umkehrbeschichtungsverfahren und zur thermisch aktivierten Kaschierung unter Walzenandruck auf textile, vorzugsweise bahnenförmige, Unterlagen, besonders auch auf sehr leichte und gegebenenfalls grobmaschige Gewebe oder

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung

OER/bc/c

Vernetzerkombinationen enthaltende Polyurethanzubereitungen  
und ihre Verwendung als thermoaktive Haftstriche

Gegenstand der Erfindung sind 30 bis 80 gew.-%ige Polyurethanzubereitungen in Form von Lösungen, Pasten oder Dispersionen, welche in ihrem Feststoffanteil auf

5 I. 100 Gew.-Teile relativ weicher Polyurethane A)  
aus höhermolekularen Polyolen,  
0,1 bis 2,5 Mol Kettenverlängerungsmitteln pro Mol  
höhermolekulare Polyole und aliphatischen und/oder  
aromatischen Polyisocyanaten,

10 II. 4 bis 30 Gew.-Teile einer Vernetzerkombination aus

B) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen an Formaldehydharzen und

15 C) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen an aliphatischen  
und/oder aromatischen, an ihren NCO-Gruppen  
gegebenenfalls blockierten Polyisocyanaten und

III. übliche Mengen an an sich bekannten Zusatzstoffen

enthalten.

Le A 22 207

Ausland

Diese Zubereitungen werden zur Herstellung von Haftstrichen nach dem Mehrstrich-Thermoaktivierungs-Umkehrbeschichtungsverfahren und zur thermisch aktivierten Kaschierung unter Walzenandruck auf textile, vorzugsweise bahnenförmige, Unterlagen, besonders auch auf sehr leichte und gegebenenfalls grobmaschige Gewebe oder Gewirke, verwendet. Sie zeigen infolge der Verwendung der Vernetzerkombinationen in den PU-Haftstrichen nach ihrer Vernetzung bei erhöhten Temperaturen überraschend verbesserte Trocken- und Naßhaftwerte.

Die Herstellung von Kunstleder für die verschiedensten Verwendungszwecke wie Oberbekleidung, Schuhobermaterial oder Täschnermaterial aus Polyurethanrohstoffen im Umkehrverfahren ist Stand der Technik. Im allgemeinen wird ein Aufbauprinzip aus zwei oder drei Strichen, z.B. Deck- und Haftstrich, Deck-, Zwischen- und Haftstrich oder Vordeck-, Deck- und Haftstrich, praktiziert. Die Feststoffauflagen pro Strich liegen im allgemeinen zwischen 20 und 60 g/m<sup>2</sup>. Als Rohstoffe dienen Lösungen und Dispersionen von Einkomponenten- und auch Zweikomponenten-Polyurethanen, ferner auch sogenannte High-Solid-Polyurethan-Prepolymere in blockierter Form plus Polyamin-Vernetzern. Die Zweikomponentenpolyurethane erhalten erst durch Vernetzung, die High-Solid-Prepolymere erst nach Reaktion mit den Polyaminen, ihren endgültigen Kunststoffcharakter.

Neuerer Stand der Technik in der Beschichtung textiler, bahnförmiger Unterlagen ist das Thermoaktivierungsverfahren. Hierbei wird die Haftstrich-Steichpaste auf den Deckstrichfilm, der auch aus mehreren Strichen, wie Vordeck- und Deckstrich oder Deck- und Zwischenstrich-

Film bestehen kann, gerakelt, das Lösemittel (gemischt) abgedampft, an einem beheizten Zylinder unter Walzenan-  
druck das textile Substrat auf den trockenen, thermisch  
aktivierten Polyurethan-Haftstrich-Film kaschiert und  
5 dieser anschließend bei höherer Temperatur vernetzt.  
Die Vorteile dieses thermoaktiven Umkehrverfahrens (auch  
als Transferverfahren bezeichnet) zum Kaschieren liegen  
in der möglichen niedrigen Haftstrichauflagemenge, z.B.  
15 bis 30 g/m<sup>2</sup>, und damit der Herstellbarkeit leichter  
10 Artikel, besonders aber in der Verwendungsmöglichkeit  
von Substraten, die sich für eine "nasse" Kaschierung in  
einen organische Lösungsmittel oder Wasser enthaltenden  
Haftstrich von ihrer Konstruktion her oder ihren Lösungs-  
mittelbeständigkeiten nicht oder nur bedingt eignen, z.B.  
15 bei Polyacrylunterlagen oder sogenannten Koagulaten, die  
von den Lösungsmitteln wie DMF u.U. angegriffen werden.

Nachteilig sind die Haftprobleme, die an im Thermoakti-  
vierungs-Transferverfahren hergestellten Artikeln beob-  
achtet werden. Die Haftwerte zwischen Beschichtung und  
20 Textilunterlage sind schwankend und besonders die Naß-  
haftwerte sind relativ niedrig. Aufgabe der Erfindung  
ist die Beseitigung der bisher bestehenden Nachteile  
des Thermoaktivierungsverfahrens.

Gegenstand der Erfindung sind vernetzerhaltige Polyure-  
25 than-Zubereitungen für thermoaktive Haftstriche in Mehr-  
schicht-Umkehrverfahren,  
dadurch gekennzeichnet, daß die 30 bis 80 %igen, insbeson-  
dere 30 bis 70 %igen und zumeist 35 bis 60 %igen Polyure-  
thanzubereitungen in Form von Lösungen oder Dispersionen

Le A 22 207

in ihrem Feststoffanteil aus

- I) 100 Gew.-Teilen relativ weichen Polyurethanen A),  
aus höhermolekularen Polyolen mit Molekulargewich-  
ten von 600 bis 6000, vorzugsweise Hydroxypolyestern  
5 und/oder Hydroxypolyethern,  
0,1 bis 2,5 Mol, besonders 0,1 bis 1,0 Mol (bezogen  
auf höhermolekulare Polyole), gegebenenfalls ionische  
Gruppen enthaltenden Dialkoholen und/oder Aminoalko-  
holen und/oder Diaminen und/oder Hydrazinhydrat  
10 als Kettenverlängerungsmitteln und aliphatischen  
oder aromatischen Polyisocyanaten in einem NCO/XH-  
Verhältnis von 0,9 bis 1,05 aufgebaut,
- II) 4 bis 30, vorzugsweise 5 bis 25, besonders bevor-  
zugt 5 bis 22, Gew.-Teilen einer Vernetzerkombi-  
15 nation aus
- B) 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15, besonders  
bevorzugt 2 bis 12, Gew.-Teilen an Formaldehyd-  
harzen, vorzugsweise Formaldehyd-Harnstoff-  
und Formaldehyd-Melamin-Harzen oder Polymeri-  
20 saten mit freien oder mit niederen Alkoholen  
veretherten Methylolgruppen  
und zusätzlich deren üblichen, vorzugsweise  
sauren, Vernetzungskatalysatoren, und
- C) 0,5 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15, ganz beson-  
25 ders bevorzugt 5 bis 15, Gew.-Teilen an aroma-  
tischen und/oder aliphatischen Polyisocyanaten

mit mindestens zwei freien oder blockierten NCO-Gruppen, wobei im Fall von Polyurethan-Dispersionen A) nur blockierte, vorzugsweise aromatische, Polyisocyanate verwendet werden

5 und gegebenenfalls

III) üblichen Mengen an weiteren, an sich bekannten Zusatzstoffen

bestehen.

Weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung der  
10 Polyurethan-Zubereitungen der angegebenen Zusammensetzungen für Haftstriche im Mehrstrich-Thermoaktiv-Umkehrbeschichtungsverfahren durch Rakeln der Haftstrich-Zubereitungen auf Deck- oder Deck- plus Zwischenstriche tragende Trennpapiere oder ähnliche einstweilige Träger,  
15 Trocknen der Haftstrichauflage und deren thermoaktivierte Kaschierung unter Walzenandruck bei Temperaturen bis 160°C, mit textilen Unterlagen und anschließende Vernetzung des Verbundes bei erhöhten Temperaturen, z.B. durch Kanalpassage bei 120 bis 180°C, vorzugsweise 120 bis  
20 160°C, unter Bildung von vernetzten Mehrschichten/Textilbeschichtungen hoher Haftwerte.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Beschichtungsartikeln aus textilen Flächengebilden und Polyurethanen nach dem Mehrstrich-Umkehrverfahren unter Verwendung eines thermoaktiven Polyurethans  
25 als Haftstrich besteht in der Mischvernetzung des Haftstrichsystems mit Formaldehydharzen und Polyisocyanaten

Le A 22 207

- (blockierte oder nicht-blockierte NCO-Gruppen), wobei hohe Trocken- und Naßhaftwerte in den Beschichtungen erreicht werden und damit Artikel mit hoher Wasch- und Chemisch-Reinigungsbeständigkeit herstellbar sind. Nach dem Verfahren können auch sehr leichte Gewebe/Gewirke oder sehr offenmaschige Gewebe/Gewirke, die bei der Naßbeschichtung "Durchkaschieren" würden, in sehr dünner Schicht und mit ausgezeichneten Naß- und Trockenhaftungswerten und Chemisch-Reinigungsbeständigkeiten kaschiert werden. Auch sind oft sehr geringe Haftstrichauflagen, z.B. 15 bis 30 g/m<sup>2</sup>, bereits zur Thermokaschierung der Mehrschichtenbeschichtung ausreichend. Es werden Beschichtungen mit hervorragend weichem Griff erhalten.
- 15 Die hohen Haftwerte bei Vernetzung der als Haftstrich verwendeten erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitungen aus Polyurethanlösungen oder Polyurethandispersionen unter Zusatz zweier Vernetzerarten aus Formaldehydharzen und Polyisocyanaten sind überraschend, sie sind aufgrund der mit den einzelnen Vernetzerarten gemachten Erfahrungen nicht zu erwarten. Überraschenderweise ist die Wirkung der beiden Vernetzerarten auf die Haftung der Polyurethanschicht zu den Substraten synergistisch gesteigert.
- 25 Die relativ weichen, d.h. bei den Thermokaschiertemperaturen bis 150°C, vorzugsweise bis 90-125°C, erweichenden Polyurethane bestehen aus relativ weichen, zumeist nur mäßig hochmolekularen Polyurethanen, welche erst durch eine zusätzliche Vernetzung mit Polyisocyanaten
- 30 hochwertige Polyurethaneigenschaften erreichen.

Sie werden aus höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen des Molekulargewichtsbereichs 600 bis 6000, vorzugsweise 800 bis 4000, aromatischen und/oder (cyclo)aliphatischen Polyisocyanaten und 0,1 bis 2,5 Mol an Kettenverlängerungsmitteln, welche auch ionische Gruppierungen aufweisen können, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Mol Kettenverlängerer pro Mol höhermolekularer Polyhydroxylverbindung;.. vorzugsweise aus der Reihe der Dialkohole, und/oder Aminoalkohole, Diamine und/oder Hydrazinhydrat und/oder Dihydrazidverbindungen aufgebaut. Vorzugsweise hält man ein NCO/XH-Verhältnis (XH sind die gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen) von 0,90 bis 1,05 bei der Herstellung ein oder bricht einen NCO-Überschuß durch monofunktionelle Kettenabbrecher. Die Umsetzung kann dabei in der Schmelze, vorzugsweise in mehrwelligen Reaktionsschneckenmaschinen, oder direkt in Lösung erfolgen. Ebenso sind weiche Polyurethane in Form ihrer wäßrigen, zumeist etwa 30 bis 70 %igen, Dispersionen einsetzbar.

Die Reaktionskomponenten für die Polyurethane A) sind die bekannten Verbindungen, wie sie in der Polyurethanchemie üblicherweise eingesetzt werden und vielfach beschrieben sind.

Die höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen sind bevorzugt Dihydroxypolyester-, polylactone-, polycarbonate sowie -polyether oder ihre Mischungen oder Mischkondensate, jedoch können auch höherfunktionelle Polyhydroxylverbindungen oder Polyacetale, Polythioether, Polyesteramide und andere eingesetzt werden.

Als Polyisocyanate werden bevorzugt aromatische und/oder (cyclo)aliphatische Diisocyanate eingesetzt, z.B. die isomeren Toluylendiisocyanate, Diphenyl-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-, -2,4'- und/oder -2,2'-Diisocyanate, 3,3'-Dimethyldiphenyl-4,4'-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Lysinesterdiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-, -2,4'- und/oder -2,2'-diisocyanate.

Als Kettenverlängerungsmittel dienen insbesondere Butandiol-1,4, -1,3 und/oder -2,3, Ethylenglykol, 2,2-Dimethylpropandiol, Hydrochinon-bis-(2-hydroxyethyl)-ether, Terephthalsäure-bis-(2-hydroxyethyl)-ester oder auch Diamine wie Ethylendiamin, Hexandiamin, Isophorondiamin, Dicyclohexylmethan-4,4'-diamin oder auch Hydrazin(hydrat) oder Terephthalsäuredihydrazid sowie 8-Semicarbazido-propionsäurehydrazid und gegebenenfalls auch Wasser.

Als Lösungsmittel für die Polyurethane dienen Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, und andere Amid- und/oder Harnstoff-haltige Lösungsmittel, vorzugsweise jedoch Dimethylformamid, ferner Tetrahydrofuran oder Dioxan, sowie Ketone wie Methylethylketon oder Ester wie Essigsäureethylester. Bevorzugt werden Mischungen aus hochpolaren Lösungsmitteln wie z.B. Dimethylformamid und weniger polaren Lösungsmitteln wie Methylethylketon oder Essigester und gegebenenfalls aromatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Toluol oder Xylol, eingesetzt. In bestimmten Fällen können z.B. auch Mischungen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und niedermolekularen Alkoholen oder Ketonen bzw. cyclischen

Ethern, z.B. Toluol und Isopropanol oder Methyl-  
ethylether oder Tetrahydrofuran als Lösungsmittel einge-  
setzt werden.

Die Polyurethane A) werden zumeist aus 30 bis 80 %igen,  
5 vorzugsweise 35 bis 60 %igen, Lösungen verarbeitet.

Als relativ weiche Polyurethane A) mit Erweichungsbe-  
reichen unter 150°C werden auch Polyurethane aus Dis-  
persionen eingesetzt. Diese werden in an sich bekannter  
Weise aus den üblichen Komponenten: höhermolekulare Poly-  
10 hydroxylverbindungen, z.B. des Molekulargewichtsbereichs  
600 bis 6000, Polyisocyanaten, bevorzugt aliphatischen  
und cycloaliphatischen Diisocyanaten, hydrophilierend  
wirkenden Substanzen wie überwiegend ethoxygruppenhal-  
tigen mono- oder polyfunktionellen Polyethern und/oder  
15 ionische Gruppen aufweisenden Verbindungen (bevorzugt  
ionischen Kettenverlängerungsmitteln) und üblichen  
Kettenverlängerungsmitteln (z.B. Dialkoholen und/oder  
Aminoalkoholen und/oder Diaminen bzw. ihren Bisketimi-  
nen und/oder Hydrazinhydrat bzw. seinen Ketazinen) her-  
20 gestellt. Entsprechende Verfahren zu ihrer Herstellung  
und geeignete Ausgangskomponenten sind z.B. in den DE-AS  
1 097 678, DE-PS 1 184 946, DE-PS 1 178 586, DE-AS  
1 237 306, DE-OS 1 495 745, DE-OS 1 595 602, DE-OS  
1 770 068, DE-OS 1 913 271, DE-OS 2 019 324, DE-OS  
25 2 811 148, DE-OS 2 446 440, DE-OS 2 725 589, DE-OS  
2 732 131 und US-PS 4 192 937 und in entsprechenden  
Publikationen, z.B. D. Dieterich, et al, Ang. Chem. 82,  
53 (1970), Angew. Makromol. Chem. 76, 85 (1972) und  
98, 133-165 (1981) und Progress in Organic Coatings 9,  
30 281-340 (1981) bzw. den daran aufgeführten Literatur-  
stellen beschrieben.

Die zur Herstellung der Polyurethan-Dispersion verwendeten Ausgangskomponenten: höhermolekulare Polyole, Polyisocyanate und Kettenverlängerungsmittel sind bereits genannt worden.

- 5 Zum Einbau von hydrophilen Zentren zur Dispergierbarkeit der Polyurethane werden Polyoxyethylenmono- oder -polyole als alleinige Zentren oder in Abmischung mit ionischen Verbindungen eingesetzt. Die ionischen Verbindungen stellen zumeist anionische Gruppen (z.B.  $\text{SO}_3^-$  oder Carboxylat-  
10 oder Phosphorsäuregruppen) enthaltende Polyole, z.B. Sulfonatdiole nach DE-OS 2 410 862, oder sulfonatgruppenhaltige Polyamine (z.B. mit Ethylen-, Propylen- oder Butansulfon modifizierte Diamine) dar. Auch kationische Gruppen, z.B. Salze von tert. Aminen, sind geeignete hydro-  
15 phile, ionische Zentren.

Neben den ionischen Kettenverlängerungsmitteln werden auch die üblichen Kettenverlängerungsmittel, wie bereits benannt, mitverwendet.

- Die Verwendung von weichen Polyurethanen A) mit Erweichungsbereich unter  $150^\circ\text{C}$  als thermoaktiver Haftstrich  
20 in Mehrschichten-Umkehrbeschichtungsverfahren schließt auch die Verwendung von Polyurethanen mit seitenständigen Hydroxyalkylgruppen, welche beispielsweise nach den in der DE-OS 2 732 131 in Form von Dispersionen  
25 zugänglich sind, ein.

Die Formaldehydharze B) des Vernetzergemisches II entstammen vorzugsweise Formaldehyd-Harnstoff- und/oder -Melaminharzen, deren Methylolgruppen gegebenenfalls

teilweise oder ganz mit Alkoholen, z.B. mit Methanol oder Butanolen, verethert sind. Bevorzugt sind Melamin-methylol-alkylether. Die Harze können lösungsmittel-frei, gelöst in Wasser oder gelöst in Alkoholen wie Me-  
5 thanol, Butanol, Isobutanol oder anderen Alkoholen vor-  
liegen. Die Konzentration dieser Harzlösungen liegt im  
allgemeinen zwischen 40 und 80 Gew.-%. Es können jedoch  
auch Methylol(ether)-gruppenhaltige Copolymerisate ein-  
gesetzt werden, z.B. Copolymerisate auf Methylolacryl-  
10 amid-Basis.

Die Polyisocyanate C) der Vernetzerkombination II sind  
aliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate und/  
oder blockierte aromatische Polyisocyanate, welche min-  
destens zwei NCO-Funktionen, vorzugsweise drei oder  
15 mehr NCO-Funktionen, aufweisen. Die blockierten oder  
nicht-blockierten Polyisocyanate können lösungsmittel-  
frei oder als Lösungen eingesetzt werden. Als Blockie-  
rungsmittel für die Polyisocyanate kommen Ketoxime,  
z.B. Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, ferner  
20 CH-acide Verbindungen, wie Malonester, Acetessigester  
oder Phenole wie z.B. Phenol, Nonylphenol und andere  
Blockierungsmittel wie Caprolactam in Frage. Polyiso-  
cyanate der genannten Art sind u.a. biuretisierte, ge-  
gebenenfalls uretdionhaltige Polyisocyanate aus ali-  
25 phatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanaten wie  
Hexandiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat, Cyanu-  
rate aus Hexandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Toluy-  
lendiisocyanat-2,4/2,6 oder gegebenenfalls Gemische aus  
solchen Polyisocyanaten oder mischpolymerisierten Poly-  
30 isocyanaten. Ferner sind geeignet Umsetzungsprodukte

- aus Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit oder anderen Polyolen im Gemisch mit Dialkoholen wie Diethylenglykol, Butandiol-1,4, Dipropylenglykol und anderen Diolen mit molar überschüssigen Toluylendiisocyanaten, 5 Diphenylmethandiisocyanaten oder ihren Isomerengemischen, ferner Umsetzungsprodukte aus Dialkoholen wie Di- und Triethylenglykol, Di- und Tripropylenglykol mit molar überschüssigen Mengen an Toluylendiisocyanaten oder Diphenylmethandiisocyanaten, einheitlich oder im Gemisch.
- 10 Der NCO-Gehalt der Polyisocyanate mit NCO-Gruppen in freier oder blockierter Form liegt zwischen 5 bis 35 %, bevorzugt 10 bis 20 %. Als Blockierungsmittel sind bevorzugt Butanonoxim, Acetessigsäurealkylester und/oder Malonsäurealkylester.
- 15 Bei Verwendung von Polyurethan-Dispersionen als A) werden NCO-blockierte, vorzugsweise aromatische, Polyisocyanate verwendet.

- Erfindungswesentlich ist die Verwendung einer Mischung aus den zwei verschiedenen Vernetzertypen B) und C) als 20 "Vernetzerkombination" in den Polyurethanen A) des Haftstrichs. Dabei können die Vernetzer den Polyurethanen als Gemisch oder als Einzelsubstanzen, gegebenenfalls bereits bei den Vorstufen der Polyurethanbildung A), zugegeben werden. Erfindungswesentlich ist das Vorliegen 25 und Wirksamwerden beider Vernetzerarten bei der thermischen Vernetzung des Haftstrichs.

Der Anteil an Formaldehydharzen liegt zwischen 0,5 und 20 Gew.-Teilen; der Anteil an Polyisocyanat C) zwischen

0,5 und 20 Gew.-Teilen, doch soll der Bestandteil an der Vernetzerkombination 30 Gew.-Teile nicht überschreiten, so daß z.B. bei Anwendung von 20 Gew.-Teilen B) maximal noch 10 Gew.-Teile C) eingesetzt werden können.

- 5 Den Zubereitungen können weiterhin übliche Zusatzstoffe in üblichen Mengen (zumeist begrenzt bis 20 Gew.-Teile III) pro 100 Teile A)) zugegeben werden, z.B. Pigmente, Füllstoffe, Farbstoffe, Verdicker, Verlaufmittel, Silikone wie Dimethylpolysiloxane oder Ethersilikone, Hydrolyse-, Alterungs-, Oxidations- und Lichtschutzmittel, Flammenschutzmittel, Fungizide und ähnliche Additive.
- 10

Zur Herstellung der Deck-, Vordeck- und Zwischenstrich-Lösungen werden die üblichen Polyurethanlösungen, Polyurethandispersionen oder Polyurethanreaktivsysteme, gegebenenfalls auch andere Polymere, z.B. PVC, eingesetzt.

15

Man trägt dazu auf einen einstweiligen Träger, vorzugsweise Trennpapiere oder gegebenenfalls mustertragende Silikonmatrizen, die Schichten auf, verfestigt diese durch Trocknen bei erhöhten Temperaturen, zumeist zwischen 90 bis 160°C, und bringt zum Schluß den Haftstrich aus der erfindungsgemäßen PU-Zubereitung, z.B. durch Rakeln, auf, z.B. in Dicken von 15 bis 50 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 15 bis 35 g/m<sup>2</sup> und trocknet diesen ebenfalls, z.B. bei Temperaturen bis 100°C, insbesondere bei Temperaturen von 60 bis 85°C, in einer Trockenkanalpassage.

20

25

Das textile Substrat (Vliese, Gewirke, Gewebe, gefüllte Vliese, vorzugsweise mit mikroporös ausgebildeten Koagulaten gefüllte Vliese) wird unter Walzenandruck an einen,

Le A 22 207

vorzugsweise beheizten, Zylinder mit dem trockenen, thermisch aktivierten (vorzugsweise bei Temperaturen bis 160°C, vorzugsweise 80 bis 125°C) Mehrschichtenfilm auf seiner Haftstrichseite kaschiert und anschließend thermisch bei erhöhten Temperaturen, z.B. bis 180°C, vorzugsweise 120 bis 160°C, vernetzt. Nach Entfernung des einstweiligen Trägers liegt das beschichtete Material vor.

In den Beispielen werden folgende Abkürzungen verwendet:

DMF = Dimethylformamid  
10 TOL = Toluol  
IPA = Isopropylalkohol  
MEK = Methylethylketon

BeispieleBeispiel 1

1.1 Die PUR-Haftstrichzubereitung zur Herstellung einer  
Zwei- und Dreistrich-Transferbeschichtung unter  
thermoaktiver Kaschierung des Substrats ist erfindungs-  
gemäß folgendermaßen zusammengesetzt:

A) 900g 50 %ige PUR-Lösung in DMF/MEK/TOL =  
40/30/30, 30 000 mPa.s/25°C, hergestellt  
wie folgt:

1000 g (0,5 Mol) Ethylenglykolpolyadipat,  
1000 g (0,5 Mol) Diethylenglykolpolyadipat,  
werden in der Schmelze bei 100°C mit 230 g  
(1,32 Mol) Toluylendiisocyanat-2,4/2,6  
(Isomerengemisch 80/20) zu einem NCO-Pre-  
polymeren umgesetzt; nach Zusatz von 900g  
DMF, 680 g MEK, 680 g TOL und 31,8 g Di-  
ethylenglykol (0,30 Mol) wird die Poly-  
additionsreaktion bei 80°C weitergeführt  
und durch Zusatz von 2,5 g Butanonoxim die  
weitere Viskositätszunahme der Lösung ge-  
stoppt,

B) 40g Melaminharz (Melaminhexamethylolmethy-  
l-ether), lösemittelfrei

10g Katalysatorlösung, zusammengesetzt wie  
folgt:

190 g p-Toluolsulfonsäure, 101 g N-Me-  
thylmorpholin, 709 g DMF,

Le A 22 207

- C) 50g Lösung eines blockierten Polyisocyanats:  
 /Isocyanurat aus Hexandiisocyanat-1,6,  
 blockiert mit einem Gemisch aus Malonsäure-  
 diethylester/Acetessigsäureethylester  
 (3:2), 75 %ig in Ethylglykolacetat/Xylol  
 (1:1), blockierter NCO-Gehalt ca. 10 %

---

1000g

Die PUR-Haftstrichzubereitung ist ca. 53 %ig bei  
 einer Viskosität von ca. 20 000 mPa.s/25°C.

#### 10 1.2 PUR-Deckstrichlösung (nicht erfindungsgemäß)

Man setzt 900 Teile (1,0 Mol) eines Polyesters aus  
 Adipinsäure und Butandiol (mittleres Molekularge-  
 wicht 900) mit 87 Teilen (0,5 Mol) Toluylendiiso-  
 cyanat (65 % 2,4-Isomeres, 35 % 2,6-Isomeres) zu  
 15 einem Prepolymer um. Das OH-terminierte Prepolymer  
 wird zusammen mit 93 Teilen (1,5 Mol) 1,2-Ethandiol  
 und mit 500 Teilen (2,0 Mol) 4,4'-Diisocyanatodi-  
 phenylmethan in 2920 Teilen DMF/MEK (1:1) zu einer  
 Polyurethanlösung umgesetzt. Nach Erreichen einer  
 20 Viskosität von ca. 18 000 mPa.s bei 80°C wird die  
 Reaktion durch Zugabe von 8 Teilen Butanonoxim ab-  
 gebrochen. Man erhält eine 35 %ige Lösung mit einer  
 Viskosität von 50 000 mPa.s/23°C.

#### 25 1.3 Zweistrich-Transferbeschichtung mit thermoaktivem Haftstrich unter Verwendung der PU-Zubereitung (erfindungsgemäß)

Die Deckstrichlösung wird mit 8 Gew.-% (bezogen auf 1.2) einer 40 %igen  $\text{TiO}_2$ -Pigmentpaste pigmentiert.

5 Auf einer Beschichtungsmaschine wird mittels Walzenraker die pigmentierte Deckstrichlösung 1.2 auf ein Trennpapier aufgerakelt (Auftragsmenge  $120 \text{ g/m}^2$ ).

Man erhält nach dem Verdampfen der Lösemittel im 1. Kanal bei  $120-130-140^\circ\text{C}$  einen PUR-Deckstrich von ca.  $35 \text{ g/m}^2$  auf dem Trennpapier.

10 Am 2. Streichwerk wird auf die Deckstrichbahn die erfindungsgemäße, thermoaktive Haftstrichpaste 1.1, Naßauflage  $50 \text{ g/m}^2$ , gerakelt, im 2. Kanal wird das Lösemittelgemisch bei  $60-70-80^\circ\text{C}$  verdampft, Trockenauf-  
15 lage ca.  $25 \text{ g/m}^2$ . Vor dem 3. Kanal wird die Bahn über einen auf  $120^\circ\text{C}$  geheizten Zylinder geführt, wobei der trockene Haftstrich thermisch aktiviert wird, um dann mit einem PES-Gewebe von  $120 \text{ g/m}^2$  unter einem Anpreßdruck von ca. 4 bar kaschiert zu werden. Bei der Passage durch den 3. Kanal wird bei  
20  $120-140-160^\circ\text{C}$  die Vernetzung des thermoaktivierten Haftstrichs während des Durchlaufs im Heizkanal (Verweilzeit etwa 2 Minuten) herbeigeführt.

25 Der Beschichtungsartikel, geeignet zur Konfektionierung von Oberbekleidung, zeichnet sich durch weichen Griff, trockene Oberfläche und Ähnlichkeit mit Nappaleder aus. Er ist wesentlich charakterisiert durch die ausgezeichnete Trocken- und Naßhaftung des PUR zum Textil.

#### 1.4 Versuche mit verschiedenen Vernetzermengen

5

Die Trocken- und Naßhaftung bei Mischvernetzung mit Harz + Polyisocyanat ist wesentlich besser als bei Vernetzung mit Harz oder Polyisocyanat in der Haftstrichzubereitung 1.1 alleine. Die Werte für die Trocken- und Naßhaftung (in N/2,5 m) ergeben sich dabei wie folgt:

Vernetzer Gew.-% bezogen auf Streichpaste 1.1	Trocken- haftung	Naß- haftung
4,0 % Melaminharz	8-10	6- 8 (Vergl.)
9,0 % Melaminharz	10-12	8-10 "
5,0 % Polyisocyanat	10-12	7-10 (Vergl.)
9,0 % Polyisocyanat	12-15	10-12 "
4,0 % Melaminharz	20-25	18-22 (erfindungs- gemäß)
5,0 % Polyisocyanat		

#### Beispiel 2

2.1a) Die PUR-Haftstrichzubereitung zur thermoaktiven Kaschierung des Substrats ist folgendermaßen zusammengesetzt:

10

A) 900 g 50 %ige PUR-Lösung in DMF/TOL/IPA = 40/35/25; 50 000 mPa.s/23°C, hergestellt wie folgt:

Man setzt 1700 Teile (1,0 Mol) eines Hydroxylpolyesters aus Adipinsäure und Hexandiol-1,6/Neopentylglykol (65/35; Molekulargewicht 1700) mit einem Gemisch aus 333 Teilen (1,5 Mol) Isophorondiisocyanat und 84 Teilen (0,5 Mol) Hexamethylen-diisocyanat in 1605 Teilen DMF/TOL (40:35), das portionsweise mit ansteigender Viskosität zugegeben wird, um. Zur Kettenverlängerung läßt man mit 45 Teilen (0,9 Mol) Hydrazinhydrat im 535 IPA reagieren. Nachdem die 50 %ige Lösung bei 80°C eine Viskosität von 18 000 mPa.s erreicht hat (NCO-Gehalt der Lösung 0,1 %) wird die Umsetzung durch Einrühren von 12 Teilen Butanonoxim abgebrochen. Man erhält eine 50 %ige Polyurethanlösung mit einer Viskosität von 50 000 mPa.s/23°C, die sich beim Lagern nicht ändert.

B) 50g Melaminharzlösung, 55 %ig in i-Butanol  
10g Katalysatorlösung wie Beispiel 1

C) 40g Lösung eines blockierten Polyisocyanats (Isocyanurat aus Hexandiisocyanat-1,6, blockiert mit Butanonoxim, 75 %ig in Ethylglykolacetat, blockierter NCO-Gehalt ca. 10 %).

1000 g

2.1b) PUR-Haftstrichzubereitung zur thermoaktiven Kaschierung (unter Verwendung zweier verschiedener Polyurethane)

5 A/1 800g 50 %ige PUR-Lösung in DMF/TOL/IPA =  
40/35/25, 50 000 mPa.s/25°C wie in  
2.1a)

A/2 100g 30 %ige PUR-Lösung in TOL/IPA/EG =  
29:29:12, 22 000 mPa.s/25°C wie in  
2.2

10 B) \*) 50g Melaminharz, 55 %ig in i-Butanol  
10g Katalysatorlösung wie in Beispiel 1

C) 40g blockierten Polyisocyanat wie in  
\_\_\_\_\_ 2.1a)  
1000g \*) wie in 2.1.a.B)

15 Die PUR-Haftstrichzubereitung ist ca.  
49 %ig bei einer Viskosität zu 30 000  
mPa.s/25°C.

## 2.2 PUR-Deckstrichlösung (nicht erfindungsgemäß)

20 Die Deckstrichpaste ist eine  $\text{TiO}_2$ -pigmentierte 30%ige  
Lösung eines aliphatischen Einkomponenten-Polyester-  
urethans in Toluol/Isopropanol/Ethylglykol =  
29:29:12 mit einer Viskosität von 22 000 mPa.s/25°C.  
Das PUR wird durch Umsetzung eines NCO-Prepolymeren  
aus 1700 g (1,0 Mol) eines Polyesters aus Hexandiol-  
25 1,6, Neopentylglykol (Verhältnis 65/35) und Adipin-

säure, und 490 g (2,2-Mol) Isophorondiisocyanat, mit 205 g (1,2 Mol) Isophorondiamin in Lösung hergestellt.

2.3 PUR-Vordeckstrichlösung (nicht erfindungsgemäß)

216 g (125 Mol) des unter 2.2 beschriebenen Polyesters und 76 g (0,190 Mol) eines Polyesters aus Phthalsäure und Ethylenglykol werden mit 205 g (0,925 Mol), 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan (IPDI) vermischt und bei 80°C bis zu einem konstanten NCO-Gehalt von 10,2 % umgesetzt. Man läßt danach auf Raumtemperatur abkühlen, verdünnt mit 600 g Toluol, gibt zu der Lösung noch 400 g Isopropanol und fügt dann nach und nach eine Lösung von 103 g (0,605 Mol) 1-Aminomethyl-5-amino-1,3,3-trimethylcyclohexan (IPDA) und 200 g Isopropanol zu und verdünnt schließlich noch mit 200 g Ethylglykol.

Man erhält 2000 g einer 30 %igen PUR-Lösung in Toluol/Isopropanol/Ethylglykol mit einer Viskosität von 14 000 mPa.s bei 25°C.

2.4 Dreistrich-Transferbeschichtung mit thermoaktivem Haftstrich 2.1 (erfindungsgemäße Verwendung)

Die unpigmentierte Vordeckstrich-Lösung (2.3) wird auf ein Trennpapier gerakelt, Naßauflage ca. 20 g/m<sup>2</sup>; nach dem Trocknen (60-80-120°C) liegt ein dünner Vordeckstrich von ca. 8 g/m<sup>2</sup> auf dem Trennläufer. Auf diesen wird mit der pigmentierten Paste (2.2)

ein Deckstrich gerakelt, der nach dem Trocknen (70-90-120°C) ein Gewicht von 25 g/m<sup>2</sup> hat.

5 Auf diesen Verbund aus Vordeckstrich und Deckstrich wird mit den Haftstrichpasten 2.1a) bzw. 2.1b) der thermoaktivierbare Haftstrich aufgerakelt, Naßauf-  
lage 60 g/m<sup>2</sup>, Trockenauflage ca. 30 g/m<sup>2</sup>, Trocknung erfolgt bei 60-70-80°C. Anschließend wird die Bahn über einen auf 125°C beheizten Zylinder geführt und unter thermischer Aktivierung des trockenen Haft-  
10 striches mit einer Koagulatware (durch mikroporöses PU-Koagulat gefülltes Vlies) von 200 g/m<sup>2</sup> kaschiert. Anpreßdruck beim Kaschieren ca. 5 bar. Anschließend wird in einer weiteren Kanalpassage bei 120-140-160°C der thermoaktivierte Haftstrich vernetzt.

15 Man erhält füllige, weiche, voluminöse Artikel von ansprechendem Griff und interessantem Narbenwurf. Die Werte der Trocken- und Naßhaftung sind ausgezeichnet: 37 N/2,5 cm (33 N/2,5 cm) bei Haftstrich 2.1a) und 40 N/2,5 cm (38 N/2,5 cm) bei 2.1b).

## 20 Beispiel 3

### 3.1 PUR-Haftstrichzubereitung zur thermoaktiven Kaschierung (erfindungsgemäß)

A) 885g PUR-Lösung 70 % in DMF, 60 000 mPa.s/25°C, hergestellt wie folgt:

1000 g (0,50 Mol) Dihydroxy-propylen-gly-  
kolpolyether, 54,0 g (0,60 Mol) Butandiol-  
1,4 und 191 g (1,10 Mol) Toluylendiisocya-  
nat-2,4/2,6 (Isomerengemisch 80/20) werden  
bei 80-90°C in der Schmelze umgesetzt, in  
535 g DMF gelöst, mit 2,0 g N-Methyl-ethanol-  
amin wird die Reaktion abgebrochen.

B) 50 g Melaminharz (wie in Beispiel 1.1), lösemittelfrei  
15g Katalysatorlösung, hergestellt aus

1190 g p-Toluolsulfonsäure, 149 g Triethanol-  
amin in 661 g DMF;

C) 20g Polyisocyanat, NCO-Gehalt ca. 20 % (biure-  
tisiertes 1,6-Hexandiisocyanat)  
30g Polyisocyanat, NCO-Gehalt ca. 20 %  
(Umsetzungsprodukt aus 1,0 Mol Tripropylen-  
glykol und 5,0 Mol 4,4'-Diphenylmethandiiso-  
cyanat).

1000g

Die PUR-Haftstrichzubereitung ist ca. 72 %ig  
in DMF, Viskosität 42 000 mPa.s/25°C.

### 3.2 PUR-Deckstrichlösung (nicht erfindungsgemäß)

2250 Teile (1,0 Mol) eines Hydroxylpolyesters aus  
Adipinsäure und Butandiol-1,4 (Molekulargewicht  
2250), 283 Teile (4,56 Mol) Ethandiol und 22 Teile  
(0,24 Mol) 1,4-Butandiol werden mit 1452 Teilen

(5,8 Mol) 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan in 7441  
Teilen eines Gemisches aus DMF/MEK/TOL (60:25:15)  
umgesetzt. Nach Erreichen einer Viskosität bei 80°C  
von ungefähr 12 000 mPa.s und einem NCO-Gehalt der  
Lösung von 0,1 % werden 24 Teile Butanonoxim zuge-  
geben, und es wird ca. 1 Stunde bei 80°C nachge-  
rührt. Man erhält eine 35 %ige Polyurethanlösung  
mit einer Viskosität von 36 000 mPa.s/23°C.

### 3.3 Zweistrich-Transferbeschichtung mit thermoaktivem Haftstrich 3.1 (erfindungsgemäße Verwendung)

Nach Pigmentierung mit 10 % einer handelsüblichen  
40%igen Farbpaste (wie in Beispiel 4.3) wird aus der  
3.2 in üblicher Rakeltechnik ein Deckstrich auf  
einem geprägten Trennpapier hergestellt; Trocken-  
gewicht 30 g/m<sup>2</sup>. Nach der in Beispiel 1.3 beschrie-  
benen Technik wird der thermoaktivierbare Haft-  
strich 3.1 auf den Deckstrich appliziert (40 g/m<sup>2</sup>  
Trockengewicht) und nach thermischer Aktivierung  
bei 100°C mit einem gerauhten Baumwollgewebe von  
220 g/m<sup>2</sup> kaschiert. Vernetzung erfolgt bei 120-140-  
160°C. Der für Schuhobermaterial geeignete Artikel  
weist guten Narbenwurf und hervorragende Haftung  
zum Substrat auf; trocken: 42 N/2,5 cm; naß: 38 N/  
2,5 cm.

## 25 Beispiel 4

### 4.1 PUR-Haftstrichzubereitung zur thermoaktiven Ka- schierung (erfindungsgemäß):

- 5                    1700 g (1,0 Mol) des in 2.2 beschriebenen  
Polyesters werden mit 87,0 g (0,50 Mol)  
Toluylendiisocyanat-2,4/2,6 (Isomerenge-  
misch 80/20) in der Schmelze bei 90°C um-  
gesetzt. Anschließend führt man die Reak-  
tion nach Zugabe von 222 g (1,0 Mol) Iso-  
phorondiisocyanat bei 90°C weiter zur Ge-  
winnung eines NCO-Prepolymeren. Dieses  
wird in einem Gemisch von 840 g DMF und  
625 g TOL gelöst. Unter Rühren fügt man  
eine Lösung von 12,5 g (0,25 Mol) Hydra-  
zinhydrat und 65,5 g 4,4'-Diamino-dicyclo-  
hexylmethan (0,25 Mol) in 625 g IPA als  
Kettenverlängerer zum Aufbau des Polyure-  
thanharnstoffes hinzu. Die Reaktion wird  
durch Zugabe von 5 g Butanonoxim abge-  
stoppt.

- 1000g

\* ) Maprenal MF-927 (Hoechst AG)

Le A 22 207

## 4.2 PUR-Deckstrichlösung (nicht erfindungsgemäß)

Die Deckstrichlösung ist eine 25 %ige Lösung eines Polycarbonat-polyesterurethans in DMF mit einer Viskosität von 10 000 mPa.s/25°C. Das Polycarbonat-polyesterurethan wird durch Schmelzkondensation von 1000 g (0,5 Mol) Hexandiolpolycarbonat, 1125 g (0,5 Mol) eines Butandiol-1,4-adipats, 270 g Butandiol-1,4 (3,0 Mol) und der hierzu äquivalenten Menge 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (1000 g) hergestellt.

## 4.3 Zweistrich-Transferbeschichtung mit thermoaktivem Haftstrich (erfindungsgemäße Verwendung)

Nach Pigmentierung mit 12 % einer handelsüblichen, 40 %  $\text{TiO}_2$  aufweisenden, Farbpaste wird mit der Deckstrichlösung 4.2 in bekannter Rakeltechnik ein Deckstrich auf geprägtem Papier von ca. 30 g/m<sup>2</sup> Trockengewicht erzeugt. Nach der in Beispiel 1.3 beschriebenen Technik wird der thermoaktivierbare Haftstrich 4.1 auf den Deckstrich mit 35 g/m<sup>2</sup> Trockenaufgabe gerakelt, und nach thermischer Aktivierung bei 120°C mit einer elastischen Wirkware aus Polyacrylfasern (180 g/m<sup>2</sup>) kaschiert. Vernetzung bei 140-150-160°C. Der hochelastische Artikel, für Sportbekleidung (z.B. Surfbanzüge) geeignet, zeichnet sich durch hohe Haftung auf der textilen Unterlage aus; trocken: 40 N/2,5 cm, naß 38 N/2,5 cm.

Beispiel 5

## 5.1 PUR-Haftstrichzubereitung zur thermoaktiven Kaschierung (erfindungsgemäß)

- 5           A/1   675g 50 %ige PUR-Lösung in MEK/TOL = 3:1,  
              20 000 mPa.s/25°C, hergestellt wie folgt:
- 10                   2000 g (1,0 Mol) Diethylenglykopolyadipat  
                    werden in der Schmelze mit 244 g (1,40 Mol)  
                    Toluylendiisocyanat-2,4/2,6 (Isomerenge-  
                    misch 80/20) zu einem NCO-Prepolymer umge-  
                    setzt und nach Lösen in 570 g TOL und  
                    1710 g MEK mit 36,0 g (0,40 Mol) Butandiol-  
                    1,3 bei 80°C zum Polyurethan polyaddiert.  
                    Durch Zugabe von 2,5 g Butanonoxim wird  
                    die Polyadditionsreaktion gestoppt.
- 15           A/2   200g 35 %ige PUR-Lösung in DMF/MEK = 1:1,  
              40 000 mPa.s/25°C, hergestellt wie folgt:
- 20                   800 g (1,0 Mol) Hexandiol-1,6-polyadipat  
                    und 174 g (1,0 Mol) Toluylendiisocyanat-  
                    2,4/2,6 (Isomerengemisch 65/35) werden  
                    in der Schmelze zum Polyesterpolyurethan  
                    umgesetzt und unter Kühlung granuliert.  
                    350 g Granulat werden in 325 g DMF +  
                    325 g MEK gelöst.

- B) 45g Melaminharz, lösemittelfrei<sup>\*)</sup>  
 10g Katalysatorlösung wie in 1.1
- C) 70g Polyisocyanat, 60 % in Butylacetat, NCO-Gehalt ca. 10 % /Isocyanurat aus Hexandiisocyanat-1,6 (1,0 Mol) und Toluylen-diisocyanat-2,4/2,6 (2,0 Mol)7.

---

 1000g

<sup>\*)</sup> Maprenal MF-927 (Bösch AG)

Die PUR-Haftstrichzubereitung ist ca. 50 %ig  
 mit einer Viskosität von 23 000 mPa.s bei 25°C.

## 10 5.2 PUR-Deckstrichlösung (nicht erfindungsgemäß)

1000 g (0,5 Mol) Butandiol-1,4-polyadipat, 113 g (1,25 Mol) Butandiol-1,4, 78,0 g (1,25 Mol) Ethylenglykol und 750 g (3,0 Mol) 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat werden in einer Reaktionsschnecke in der Schmelze zum PUR polyaddiert und unter Abkühlung granuliert. Die 25 %ige Lösung des PUR in DMF/TOL/MEK = 1:1:1 hat eine Viskosität von 10 000 mPa.s/25°C.

## 20 5.3 Zweistrich-Transferbeschichtung mit thermoaktivem Haftstrich (erfindungsgemäße Verwendung)

Auf einen 30 g/m<sup>2</sup> schweren Deckstrich aus 5.2 wird nach der in Beispiel 1.3 beschriebenen Technik der thermoaktivierbare Haftstrich 5.1 gerakelt, Trocken-

5 auflage  $20 \text{ g/m}^2$ . Nach thermischer Aktivierung am be-  
heizten Stahlzylinder bei  $115^\circ\text{C}$  wird eine Zellwoll-  
ware von  $100 \text{ g/m}^2$  (lockere Gewebekonstruktion) ka-  
schiert; Anpreßdruck 4 bar, Vernetzung  $120-140-160^\circ\text{C}$ .  
Der leichte Zellwollartikel von insgesamt ca.  $150 \text{ g/m}^2$   
Warengewicht eignet sich für leichte Oberbekleidung.  
Die Wasch- und CR-beständige Ware weist gute Haftung  
auf.

10 In einer anderen Ausführungsform wird der Haftstrich  
5.1 bei  $80-100^\circ\text{C}$  getrocknet, das Kaschieren erfolgt  
am Stahlzylinder bei  $20$  bis  $30^\circ\text{C}$  bei einem Anpreßdruck  
von 6 bar; Vernetzung  $130-150-160^\circ\text{C}$ .

#### Beispiel 6

15 6.1 PUR-Haftstrichzubereitung zur thermoaktiven Ka-  
schierung (erfindungsgemäß)

A) 850g 50 %ige PUR-Lösung in MEK/TOL = 3:1,  
35 000 mPa.s/ $25^\circ\text{C}$ , hergestellt wie folgt:  
  
20 720 g (0,90 Mol) 1,6-Hexandiolpolyadipat,  
170 g (0,10 Mol) Mischpolyadipat aus 1,6-  
Hexandiol und Neopentylglykol (Verhältnis  
65/35) werden in der Schmelze mit 260 g  
(1,50 Mol) Toluylendiisocyanat-2,4/2,6  
(Isomerengemisch 80/20) zu einem NCO-  
Prepolymer umgesetzt und nach Lösen in  
25 300 g TOL und 900 g MEK mit 45,0 g (0,50  
Mol) Butandiol-1,4 bei  $80^\circ\text{C}$  zum PUR poly-  
addiert.

- B) 80g Formaldehydharnstoffharz, 50 %ig in i-Butanol  
15g Katalysatorlösung wie in 1.1
- 5 C) 55g blockiertes Polyisocyanat aus Tripropylen-  
glykol (1,0 Mol), 4,4'-Diphenylmethandi-  
isocyanat (5,0 Mol) und Butanonoxim (8,0  
Mol), 50 %ig in MEK/Ethylglykolacetat =  
1:1, blockierter NCO-Gehalt ca. 10 %.
- 
- 1000g

10 Die PUR-Zubereitung ist ca. 50 %ig und hat eine  
Viskosität von 27 000 mPa.s/25°C.

#### 6.2 PUR-Deckstrichlösung (nicht erfindungsgemäß)

15 1000 g (0,5 Mol) Butandiol-1,4-polyadipat, 300 g  
(1,35 Mol) Isophorondiisocyanat werden in einer  
Reaktionsschnecke in der Schmelze zum Prepolymer  
umgesetzt. Nach Einspeisen von 222 g (0,85 Mol)  
4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan wird in der Schmel-  
ze der Polyurethanharnstoff aufgebaut; es folgt  
20 Extrudieren, Abkühlen, Granulieren. Die 25 %ige  
Lösung des Granulats in Toluol/Isopropanol/Ethyl-  
glykol hat eine Viskosität von 12 000 mPa.s/25°C.

#### 6.3 Zweistrich-Transferbeschichtung mit thermoaktivem Haftstrich (erfindungsgemäße Verwendung)

25 Auf einen 25 g/m<sup>2</sup> schweren Deckstrich aus 6.2 wird  
nach der in Beispiel 1.3 beschriebenen Technik der

thermoaktive Haftstrich 6.1 gerakelt. Trockenauflage  
25 g/m<sup>2</sup>. Nach Thermoaktivierung am beheizten Stahl-  
zylinder bei 120°C wird eine weitmaschige Polyamid-  
wirkware mit einem Warengewicht von 100 g/m<sup>2</sup> ka-  
5 schiert. Anpreßdruck 4 bar, Vernetzung 120-140-160°C.  
Der leichte, elastische Artikel ist für Oberbeklei-  
dung geeignet. Bei guter Wasch- und Chemisch-Reini-  
gungsbeständigkeit zeichnet sich die Ware durch her-  
vorragende Haftung aus.

10 Beispiel 7

7.1a) PUR-Haftstrichzubereitung zur thermoaktiven  
Kaschierung (erfindungsgemäß)

A) 930g 40 %ige anionische PUR-Dispersion in  
Wasser

15 1721 g Diethylenglykoladipat (Molge-  
wicht 2500), 213 g 1,2-Propylenglykol-  
polyether (Molgewicht 1000), 107 g  
Polyether aus 85 % Ethylenoxid und  
20 15 % Propylenoxid, gestartet auf n-  
Butanol (Molgewicht 2150), 205 g  
propoxyliertes Addukt aus 2-Buten-  
diol-1,4 und Natriumbisulfit (Mol-  
gewicht 425) werden nach dem Entwäs-  
25 sern im Vakuum bei 100°C mit 392 g  
Toluylendiisocyanat-2,4/2,6 (Isomeren-  
gemisch 65/35) in der Schmelze zum  
NCO-Prepolymeren bei 100°C umgesetzt.

Le A 22 207

Man führt die Reaktion bis zum Erreichen eines NCO-Gehaltes von 3,0 % fort. Die Schmelze wird auf 50°C abgekühlt und unter Rühren mit 67,0 g Acetonazin vermischt. Unter gutem Rühren läßt man 4050 g Wasser (entionisiert) zufließen. Die so erhaltene anionische Dispersion wird bei 70°C 5 Stunden lang nachgerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 40 %.

- B) 15g Melaminharz, 50 %ig in Wasser  
10g Katalysatorlösung
- C) 45g blockiertes Polyisocyanat (Isocyanurat wie in 1.1)  
1000g
- \*) Cassurit HML; Hoechst AG;

Die ca. 42 %ige PUR-Haftstrichzubereitung wird zur Einstellung der Streichviskosität mit 1,5 % einer Polyacrylsäurelösung in Wasser versetzt, der pH-Wert mit konzentriertem Ammoniak auf 8 bis 9 eingestellt; Viskosität ca. 6000 mPa.s/25°C.

7.1b) PUR-Haftstrichzubereitung zur thermoaktiven Kaschierung (erfindungsgemäß)

- A) 800g 40 %ige PUR-Dispersion in Wasser gemäß 7.1a)  
125g 50 %ige aliphatische PUR-Dispersion

5 1700 g (1,0 Mol) eines Mischpolyesters  
aus Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und  
Adipinsäure werden mit 303 g (1,8 Mol)  
Hexan-1,6-di-isocyanat zu einem NCO-  
Prepolymeren umgesetzt; dieses wird  
10 in wäßriger Dispersion mit 152 g (0,8  
Mol) ethylendiaminethylsulfonsaurem  
Natrium als Kettenverlängerer zum  
Polyesterurethanharnstoff aufgebaut,  
Feststoffgehalt 50 %.

B) 15 g Melaminharz (Cassurit-HML) 50%ig in Wasser gelöst  
10g Katalysatorlösung nach Beispiel 1

C) 50g blockiertes Polyisocyanat wie in 1.1,  
NCO-Gehalt ca. 10 %.

15 1000g

20 Die ca. 43 %ige PUR-Haftstrichzubereitung  
wird zur Einstellung der Streichviskosi-  
tät mit 1,0 % einer 10 %igen Polyacryl-  
säurelösung in Wasser versetzt, der pH-  
Wert mit konzentriertem Ammoniak auf 8  
bis 9 eingestellt; Viskosität ca. 8000  
mPa.s bei 25°C.

7.1c) PUR-Haftstrichzubereitung zur thermoaktiven  
Kaschierung (erfindungsgemäß)

25 800g 40 %ige PUR-Dispersion in Wasser, herge-  
stellt wie folgt:

2638 g des unter 7.1a) in der Schmelze  
hergestellten NCO-Prepolymeren, NCO-Ge-  
halt 3,0 %, wird nach Abkühlen auf 50°C  
mit 67,0 g Acetonazin und 335 g blockier-  
tem Polyisocyanat (hergestellt gemäß 1.1)  
vermischt. In die Mischung werden 4440 g  
entionisiertes Wasser eingerührt.

Die so erhaltene Dispersion wird bei 70°C  
5 Stunden lang nachgerührt und dann auf  
Raumtemperatur abgekühlt; Feststoffgehalt  
40 %.

175g Polyacrylat-Dispersion, 40 %ig in Wasser  
(Mischpolymerisat aus 300 g Acrylsäurebu-  
tylester, 80 g Styrol und 20 g N-Methylol-  
acrylamid in 600 g Wasser)

15g Melaminharz (Cessurit-HML), 50%ig in Wasser

10g Katalysatorlösung, wie in 1.1

---

1000g

Die ca. 40 %ige Haftstrichzubereitung wird zur  
Einstellung der Streichviskosität mit 1,5 %  
einer 10 %igen Polyacrylsäurelösung in Wasser  
verdickt. Viskosität ca. 6000 mPa.s/25°C.

## 7.2 PUR-Deckstrich aus Dispersion (nicht erfindungs- gemäß)

545 g PUR-Dispersion, 50 %ig wie in 7.1b) beschrie-  
ben;

455 g PUR-Dispersion, 40 %ig, hergestellt aus:

485 g Hexandiol-1,6-polyadipat (OH-Zahl 134)

20 g Trimethylolpropan

85 g propoxyliertes Addukt aus 2-Butendiol-1,4  
und  $\text{NaHSO}_3$  (Molgewicht 425)

365 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat

67 g 1,6-Hexandiisocyanat

50 g Acetonazin

107 g N-Methylpyrrolidon

1500 g entsalztes Wasser,

Durchführung: vgl. DE-A 2 811 148

1000 Teile PUR-Deckstrich-Dispersion, ca. 45 %ig,  
werden mit 15 Teilen Polyacrylsäureverdicker und  
100 Teilen einer wäßrigen Pigmentpräparation (wie in Beispiel 4.3) ver-  
rührt. Nach Einstellung des pH-Werts auf 8 bis 9  
mit konzentriertem Ammoniak hat die Streichpaste  
eine Viskosität von ca. 10 000 mPa.s bei 25°C.

7.3 Zweistrich-Transferbeschichtung mit thermoaktivem  
Haftstrich (erfindungsgemäße Verwendung)

Auf einen 28 g/m<sup>2</sup> schweren Deckstrich, hergestellt  
aus der Dispersionsstreichpaste 7.2, werden nach  
der im Beispiel 1.3 beschriebenen Technik die ther-  
moaktiven Haftstrichpasten 7.1a), 7.1b) bzw. 7.1c)  
gerakelt, Trockenaufgabe 22-25 g/m<sup>2</sup>. Nach Thermo-  
aktivierung an einem auf 115°C erhitzten Stahlzy-  
linder wird ein Baumwoll/Polyester-Gewebe von 120  
g/m<sup>2</sup> bei 4 bar Anpreßdruck kaschiert, Vernetzung bei  
120-140-160°C. Die aus Dispersionen erzeugten PUR-

Le A 22 207

Schichten haften hervorragend auf dem Textil, was eine ausgezeichnete Wasch- und CR-Beständigkeit garantiert.

### Beispiel 8

- 5    8.1 PUR-Haftstrichzubereitung zur thermoaktiven Kaschierung (erfindungsgemäß)

A/1    750g 50 %ige PUR-Lösung in DMF/TOL/MEK =  
55/25/20, 25 000 mPa.s/25°C, hergestellt wie folgt:

- 10                    2500 g (1,0 Mol) Diethylenglykol-polyadipat werden in der Schmelze bei 100°C mit  
230 g (1,32 Mol) Toluylendiisocyanat-2,4/  
2,6 (Isomerengemisch 65/35) zu einem NCO-  
Prepolymeren umgesetzt. Hierzu fügt man  
15                    1520 g DMF, 690 g TOL und eine Lösung von  
13,5 g (0,15 Mol) Butandiol-1,4 und 17,7 g  
(0,15 Mol) Hexandiol-1,6 in 550 g MEK und  
führt die Polyaddition bei 80°C weiter.  
Durch Zugabe von 2,0 g Butanonoxim wird  
20                    die NCO-Reaktion abgestoppt.

A/2    160g 40 %ige PUR-Lösung in DMF, 46 000 mPa.s/  
25°C

- 25                    2250 Teile (1,0 Mol) Butandiol-1,4-polyadipat und 216 Teile (2,4 Mol) 1,4-Butandiol werden mit 851 Teilen (3,4 Mol) 4,4'-Diisocyanatdiphenylmethan zu einer Poly-

urethanlösung in 4976 Teilen DMF/Toluol  
(3:2) umgesetzt. Man erreicht bei 80°C  
eine ungefähre Viskosität von 17 000 mPa.s  
und bricht die Polyadditionsreaktion mit  
50 Teilen Butanonoxim ab. Es wird eine  
40 %ige Lösung mit einer Viskosität von  
46 000 mPa.s/23°C erhalten.

B) 35g Melaminharz (wie in Beispiel 1.1) lösemittelfrei  
10g Katalysatorlösung, wie in 1.1

C) 45g blockiertes aromatisches Polyisocyanat  
wie in 6.1

1000g

Die PUR-Zubereitung ist ca. 50 %ig und hat eine  
Viskosität von 28 000 mPa.s bei 25°C.

15 8.2 PUR-Deckstrichlösung wie 1.2

8.3 Zweistrich-Transferbeschichtung mit thermoaktivem  
Haftstrich (erfindungsgemäße Verwendung)

Auf einen 30 g/m<sup>2</sup> schweren Deckstrich, hergestellt  
aus der Streichpaste gemäß Beispiel 1.2, wird nach  
der in Beispiel 1.3 beschriebenen Technik der ther-  
moaktive Haftstrich aus der Paste 8.1 gerakelt,  
Trockenaufgabe ca. 30 g/m<sup>2</sup>. Nach Thermoaktivierung  
bei 80°C wird ein gebundenes Vlies von 200 g/m<sup>2</sup>  
Warengewicht kaschiert. Vernetzung 130-150-160°C.  
Der Artikel, verwendbar für Täschnerwaren, zeich-  
net sich durch hervorragende Haftung PUR/Substrat  
aus.

Le A 22 207

Beispiel 9

## 9.1 PUR-Haftstrichzubereitung zur thermoaktiven Kaschierung.

5 A/1 800g 50 %ige PUR-Lösung in DMF/TOL/IPA =  
50:25:25, 30 000 mPa.s/25°C, hergestellt wie folgt:

10 2000 g (1,0 Mol) Dihydroxy-propylenglykopolyether werden mit 278 g (1,60 Mol) Toluylendiisocyanat-2,4/2,6 (Isomerengemisch 80/20) bei 100°C in der Schmelze zum NCO-Prepolymer umgesetzt. Nach Lösen des Prepolymers in 1174 g DMF und 387 g TOL läßt man eine Lösung von 35,5 g (0,40 Mol) N-Methylpropanolamin-1,2 in 200 g TOL bei  
15 80°C zufließen. Nach 30 Minuten Reaktion bei dieser Temperatur fügt man bei 40°C eine Lösung von 34,0 g (0,20 Mol) Isophorondiamin in 587 g IPA hinzu. Schließlich wird die Polyaddition durch Zugabe von 3g  
20 Diisobutylketoxim abgestoppt.

A/2 100g 40 %ige PUR-Lösung in DMF/TOL/MEK =  
37:35:28, 30 000 mPa.s/25°C, hergestellt wie folgt:

25 Eine Lösung von 2000 Teilen (1,0 Mol) eines linearen Propylenoxid-Polyethers, gestartet mit 1,2-Propandiol (Molekulargewicht 2000) in 660 Teilen DMF wird mit

676 Teilen (2,7 Mol) 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan umgesetzt. Das erhaltene Prepolymer läßt man mit 150 Teilen (0,05 Mol) eines trifunktionellen Propylenoxid-Polyethers, gestartet mit Trimethylolpropan und mit einem mittleren Molekulargewicht von 3000, und mit 153 Teilen (1,7 Mol) 1,4-Butandiol reagieren.

Während der Umsetzung wird portionsweise mit 1000 Teilen DMF, 1580 Teilen Toluol und 1260 Teilen MEK zu einer 40 %igen Lösung verdünnt. Mit weiteren 25 Teilen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan wird die gewünschte Viskosität erreicht. durch Zugabe von 15 Teilen Butanonoxim wird die Reaktion abgebrochen.

Man erhält eine viskositätsstabile Lösung mit 30 000 mPa.s/23°C.

B) 40g Melaminharz (wie in Beispiel 4.1), 70%ig in i-Butanol  
10g Katalysatorlösung wie in 3.1

C) 50g blockiertes Polyisocyanat wie in 1.1  
1000g

Die PUR-Zubereitung ist ca. 51 %ig, die Viskosität beträgt 28 000 mPa.s/25°C.

9.2 PUR-Deckstrichlösung (nicht erfindungsgemäß)

2000 g (1,0 Mol) Dihydroxy-oxytetramethylen-poly-

Le A 22 207

ether werden mit 490 g (2,20 Mol) Isophorondiisocyanat in der Schmelze bei 100°C zum NCO-Prepolymer umgesetzt. Dieses wird in 2800 g TOL gelöst. Bei 20 bis 25°C läßt man hierzu eine Lösung von 315 g (1,20 Mol) 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan in 2800 g IPA und 900 g Ethylglykol fließen. Die Polyadditionsreaktion wird durch Zugabe von 1,0 g Diisobutylamin abgestoppt.

Viskosität der 30 %igen Lösung: 32 000 mPa.s/25°C.

10 9.3 Zweistrich-Transferbeschichtung mit thermoaktivem Haftstrich (erfindungsgemäße Verwendung)

Die Lösung 9.2 wird nach Pigmentieren mit 10 % einer handelsüblichen Pigmentpaste mit 0,4 %, bezogen auf PUR-Feststoff, eines Lichtschutzmittels auf Tetramethylpiperidin-Basis (Tinuvin 292/Ciba-Geigy, CH-Basel) versetzt. Auf einen 30 g/m<sup>2</sup> schweren Deckstrich aus dieser Streichpaste wird nach der in Beispiel 1.3 beschriebenen Technik der thermoaktive Haftstrich 9.1 gerakelt, Trockenaufgabe ca. 30 g/m<sup>2</sup>. Nach Thermoaktivierung bei 120°C wird eine gerauhte Baumwollware, 240 g/m<sup>2</sup>, kaschiert, Anpreßdruck 4 bar, Vernetzung bei 130-150-160°C. Der außerordentlich hydrolysefeste Artikel kann als Polstermaterial verwendet werden. Die Haftung der PUR-Schicht zum Textil ist ausgezeichnet.

Beispiel 10

10.1 PUR-Haftstrichzubereitung zur thermoaktiven Kaschierung (erfindungsgemäß)

A/1 700g 30 %ige PUR-Lösung in DMF/Ethylacetat =  
20:80, 35 000 mPa.s/25°C; hergestellt  
wie folgt:

5 1000 g (0,50 Mol) Ethylenglykoladipat,  
1000 g (0,50 Mol) Diethylenglykoladipat  
werden in der Schmelze mit 174,0 g (1,0  
Mol) Toluylendiisocyanat-2,4/2,6 (Isome-  
rengemisch 80/20) zum Polyesterpolyure-  
than umgesetzt und unter Kühlung granu-  
liert, 300 g Granulat löst man in 140 g  
10 DMF und 560 g Ethylacetat.

A/2 200g 98 %ige PUR-Anpastung in Ethylacetat,  
22 000 mPa.s/25°C; hergestellt wie folgt:

15 1000 g Adipinsäurepolyester aus Diethylen-  
glykol und Trimethylolpropan (97:3 molares Verhältnis; OH-Zahl 28)  
werden mit 80 g eines Polyisocyanats, NCO-  
Gehalt 13 %, 75 %ig in Ethylacetat, bei  
70°C umgesetzt. Das Polyisocyanat wird  
durch Umsetzung von Trimethylolpropan,  
20 Butandiol-1,3 mit Toluylendiisocyanat  
erhalten.

B) 25g Melaminharz (wie in Beispiel 1.1), lösemittelfrei  
5g Katalysatorlösung wie in 1.1

25 C) 70g 75 %iges Polyisocyanat aus Trimethylol-  
propan, Butandiol-1,3 und TDI) in Ethyl-  
acetat, NCO-Gehalt 13 % (s.o., Herstellung  
unter A/2 beschrieben)

1000g

Die PUR-Haftstrichzubereitung ist ca. 48 %ig,  
Viskosität 28 000 mPa.s/25°C.

10.2 PUR-Deckstrichlösung wie 5.2

5 10.3 Zweistrich-Transferbeschichtung mit thermoaktivem  
Haftstrich (erfindungsgemäße Verwendung)

10 Auf einen 30 g/m<sup>2</sup> schweren Deckstrich aus der Deck-  
strichpaste nach 5.2 wird nach der in Beispiel 1.3  
beschriebenen Technik der thermoaktive Haftstrich  
10.1 gerakelt; Trockenauflage 22 g/m<sup>2</sup>, Trocknung  
erfolgt im Beschichtungskanal bei 20 bis 30°C.  
Nach thermischer Aktivierung am heißen Zylinder  
(125°C) wird ein Zellwollgewebe von weniger als  
100 g/m<sup>2</sup> bei 5 bar Druck kaschiert. Vernetzung bei  
100-120-150°C.

15 Die Ware ist gut Wasch- und CR-beständig.

Patentansprüche

- 1) Vernetzerhaltige Polyurethan-Zubereitungen für thermoaktive Haftstriche im Mehrschicht-Umkehrverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß die 30 bis 80 %ige Polyurethanzubereitung in Form von Lösungen oder Dispersionen in ihrem Feststoffanteil aus
- I. 100 Gew.-Teilen relativ weicher Polyurethane A) aus höhermolekularen Polyolen, 0,1 bis 2,5 Mol Kettenverlängerungsmitteln pro Mol höhermolekulare Polyole und aliphatischen und/oder aromatischen Polyisocyanaten,
- II. 4 bis 30 Gew.-Teilen einer Vernetzerkombination aus
- B) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen an Formaldehydharzen und
- C) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen an aliphatischen und/oder aromatischen, an ihren NCO-Gruppen gegebenenfalls blockierten Polyisocyanaten und
- III. üblichen Mengen an an sich bekannten Zusatzstoffen
- bestehen.

- 2) Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethane A) in ihrem Feststoff aus höhermolekularen Polyolen mit Molekulargewichten von 600 bis 6000,  
5 0,1 bis 2,5 Mol pro Mol höhermolekularen Polyolen aus gegebenenfalls ionische Gruppen enthaltenden Dialkoholen, Aminoalkoholen, Diaminen und/oder Hydrazinhydrat als Kettenverlängerungsmitteln und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten aufgebaut sind.  
10
- 3) Zubereitungen nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 5 bis 25 Gew.-Teilen einer Vernetzerkombination II) aus  
15 B) 1 bis 15 Gew.-Teilen an Formaldehydharzen und deren sauren Vernetzungskatalysatoren und  
C) 3 bis 15 Gew.-Teilen an aliphatischen und/oder aromatischen, an ihren NCO-Gruppen gegebenenfalls blockierten Polyisocyanaten  
bestehen.
- 20 4) Zubereitungen nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 30 bis 70 %igen Lösungen mit einem Feststoffanteil aus  
I. 100 Gew.-Teilen relativ weicher Polyurethane  
A) mit einem Erweichungsbereich unter 150°C,

aus höhermolekularen Polyolen des Molekulargewichts 600 bis 6000,  
0,1 bis 1,0 Mol pro Mol höhermolekularen Polyols  
an Dialkoholen, Aminoalkoholen, Diaminen und/  
oder Hydrazinhydrat und  
aliphatischen und/oder aromatischen Polyisocyanaten,

II. 5 bis 25 Gew.-Teilen einer Vernetzerkombination aus

B) 1 bis 15 Gew.-Teilen an Melamin-Formaldehydharzen und deren sauren Vernetzungskatalysatoren und

C) 3 bis 15 Gew.-Teilen an aliphatischen und/oder aromatischen, an ihren NCO-Gruppen gegebenenfalls mit Butanonoxim, Acetessigsäurealkylestern und/oder Malonsäurealkylestern blockierten Polyisocyanaten und

III. üblichen Mengen an an sich bekannten Zusatzstoffen bestehen.

5) Zubereitungen nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 30 bis 70 %igen wäßrigen Dispersionen mit einem Feststoffanteil aus

I. 100 Gew.-Teilen relativ weicher Polyurethane A) mit einem Erweichungsbereich unter 150°C aus

Le A 22 207

höhermolekularen Polyolen mit Molekulargewichten von 600 bis 6000,  
0,1 bis 2,5 Mol pro Mol höhermolekulare Polyole an gegebenenfalls ionische Gruppen enthaltenden Dialkoholen, Aminoalkoholen, Diaminen und/oder Hydrazinhydrat als Kettenverlängerungsmitteln und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten,

II. 5 bis 25 Gew.-Teile einer Vernetzerkombination aus

B) 1 bis 15 Gew.-Teilen an Melaminformaldehydharzen und deren sauren Vernetzungskatalysatoren und

C) 3 bis 15 Gew.-Teilen an aromatischen, an ihren NCO-Gruppen blockierten Polyisocyanaten und

III. üblichen Mengen an an sich bekannten Zusatzmitteln bestehen.

6) Verwendung der vernetzerhaltigen Polyurethanzubereitungen der Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 bis 5 als thermoaktivierbare Haftstriche in Mehrstrich-Thermoaktiv-Umkehrbeschichtungsverfahren und deren thermoaktivierte Kaschierung unter Walzenandruck bei Temperaturen bis 160°C mit textilen Unterlagen und anschließende Vernetzung des Mehrschichten/Textil-Verbundes bei erhöhten Temperaturen bis 180°C.

- 7) Verwendung nach Anspruch 7 durch Rakeln der Poly-  
urethanzubereitungen nach Ansprüchen 1 bis 5 auf  
Deck- oder Deck- plus Zwischenstriche tragende  
Trennpapiere oder ähnliche einstweilige Träger,  
5 Trocknen der Haftstrichschicht bei Temperaturen  
bis 100°C, Kaschieren des textilen Substrats un-  
ter Walzenandruck an bis 160°C heißen Zylindern  
und anschließender Vernetzung bei erhöhten Tem-  
10 peraturen bis 180°C und Entfernung des einstwei-  
ligen Trägers.

Le A 22 207

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 122 554**  
**A3**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84103784,9

51 Int. Cl. 4: **C 08 L 75/06, C 08 G 18/10,**  
**C 09 D 3/72, D 06 N 3/14**

22 Anmeldetag: 05.04.84

30 Priorität: 13.04.83 DE 3313238

71 Anmelder: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**  
**Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.10.84  
Patentblatt 84/43

84 Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT NL**

72 Erfinder: **Thoma, Wilhelm, Dr., Birkenweg 25,**  
**D-5090 Leverkusen 31 (DE)**  
Erfinder: **Pedain, Josef, Dr., Haferkamp 6,**  
**D-5000 Köln 80 (DE)**  
Erfinder: **Nachtkamp, Klaus, Dr., Leuchterstrasse 112,**  
**D-5000 Köln 80 (DE)**  
Erfinder: **Schröer, Walter, Dr.,**  
**Nicolai-Hartmannstrasse 29, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

88 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 03.12.86 Patentblatt 86/49

54 **Vernetzerkombinationen enthaltende Polyurethanzubereitungen und ihre Verwendung als thermoaktive Haftstriche.**

57 Gegenstand der Erfindung sind 30 bis 80 gew.-%ige Polyurethanzubereitungen in Form von Lösungen, Pasten oder Dispersionen, welche in ihrem Feststoffanteil auf

I. 100 Gew.-Teile relativ weicher Polyurethane A) aus höhermolekularen Polyolen, 0,1 bis 2,5 Mol Kettenverlängerungsmitteln pro Mol höhermolekulare Polyole und aliphatischen und/oder aromatischen Polyisocyanaten,

II. 4 bis 30 Gew.-Teile einer Vernetzerkombination aus B) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen an Formaldehydharzen und C) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen an aliphatischen und/oder aromatischen, an ihren NCO-Gruppen gegebenenfalls blockierten Polyisocyanaten und

III. übliche Mengen an an sich bekannten Zusatzstoffen enthalten.

Diese Zubereitungen werden zur Herstellung von Haftstrichen nach dem Mehrstrich-Thermoaktivierungs-Umkehrbeschichtungsverfahren und zur thermisch aktivierten Kaschierung unter Walzenandruck auf textile, vorzugsweise bahnenförmige, Unterlagen, besonders auch auf sehr leichte und gegebenenfalls grobmaschige Gewebe oder Gewirke, verwendet. Sie zeigen infolge der Verwendung der Vernetzergemische in den PU-Haftstrichen nach ihrer Vernetzung bei erhöhten Temperaturen überraschend verbesserte Trocken- und Naßhaftwerte.

EP 0 122 554 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0122554

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 3784

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
X	DE-A-2 416 447 (AMERICAN CYANAMID) * Seite 9, Zeile 11 - Seite 10, Zeile 18; Beispiele 13,14; Ansprüche 1-14,17,19 *	1-5	C 08 L 75/06 C 08 G 18/10 C 09 D 3/72 D 06 N 3/14
	---		
P,A	DE-A-3 300 424 (SEIKOH CHEMICAL) * Seite 9, Zeile 11 - Seite 12, Zeile 5; Seite 15, Zeilen 13-36; Ansprüche 1-5 *	1-5	
	---		
P,A	EP-A-O 089 497 (BASF) * Seite 9, Zeile 18 - Seite 13, Zeile 17; Ansprüche 1-4,7,9 *	1-7	
	-----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 08 G C 08 L C 09 D D 06 N
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-08-1986	Prüfer BOURGONJE A.F.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			